

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004079

International filing date: 09 March 2005 (09.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-074651  
Filing date: 16 March 2004 (16.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

09. 3. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年    3 月 1 6 日  
Date of Application:

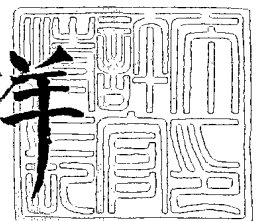
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 7 4 6 5 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 4 - 0 7 4 6 5 1 ]

出      願      人            H O Y A 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    2 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 HOY604  
【提出日】 平成16年 3月16日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C01G 1/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都新宿区中落合二丁目 7 番 5 号 H O Y A株式会社内  
    【氏名】 小島 博  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日産化学工業株式会社機能材料研  
    究所内  
    【氏名】 小山 欣也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市北袖 1 1 番 1 日産化学工業株式会社機能材料研  
    究所内  
    【氏名】 浅田 根子  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000113263  
    【氏名又は名称】 H O Y A株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100078732  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 大谷 保  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 003171  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9606843

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

プラスチック基板上に、

(A) 金属スズと有機酸と過酸化水素との反応により得られた酸化第二スズのコロイド粒子と、酸化ジルコニウムのコロイド粒子とが、これらの酸化物の重量に基づいて  $ZrO_2/SnO_2$  として 0.02～1.0 の比率に結合した構造と 4～50 nm の粒子径を有する酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を核として、その表面が 0.1～100 の  $WO_3/SnO_2$  重量比と、0.1～100 の  $SiO_2/SnO_2$  重量比と、2～7 nm の粒子径を有する酸化タンゲステンー酸化第二スズー二酸化珪素複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径 4.5～60 nm の変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子と、

(B) 有機珪素化合物と、

を含むコーティング組成物を塗工して硬化膜を施すプラスチックレンズの製造方法。

## 【請求項 2】

前記有機酸が、シュウ酸又はシュウ酸を主成分として含む有機酸である請求項 1 に記載のプラスチックレンズの製造方法。

## 【請求項 3】

前記変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子が、下記 (a) 工程、(b) 工程、(c) 工程、(d) 工程、(e) 工程及び (f) 工程を含む工程によって製造される請求項 1 記載のプラスチックレンズの製造方法。

(a) 工程：有機酸水溶液中において、過酸化水素水と金属スズを  $H_2O_2/Sn$  モル比が 2～4 の範囲を保ち、酸化スズ濃度が 40 重量%以下になるように反応させ、粒子径が 4～50 nm の酸化第二スズのコロイド粒子を生成させる工程、

(b) 工程：(a) 工程で得た 4～50 nm の粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子をその酸化物  $SnO_2$  として 0.5～50 重量%の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルと、 $ZrO_2$  として 0.5～50 重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、これらに基づく  $ZrO_2/SnO_2$  として 0.02～1.0 の重量比に混合する工程、

(c) 工程：(b) 工程によって得られた混合液を 60～200℃で、0.1～50 時間加熱処理することにより、4～50 nm の粒子径を有する酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを生成させる工程、

(d) 工程：タンゲステン酸塩、スズ酸塩及び珪酸塩を  $WO_3/SnO_2$  重量比として 0.1～100、 $SiO_2/SnO_2$  重量比として 0.1～100 の比率に含有する水溶液を調製し、その水溶液中に存在する陽イオンを除去して得られる酸化タンゲステンー酸化第二スズー二酸化珪素複合体ゾルを生成させる工程、

(e) 工程：(c) 工程で得られた酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを、それに含まれる  $ZrO_2$  と  $SnO_2$  の合計として 100 重量部と、(d) 工程で得られた 2～7 nm の粒子径と 0.1～100 の  $WO_3/SnO_2$  重量比と 0.1～100 の  $SiO_2/SnO_2$  重量比を有する酸化タンゲステンー酸化第二スズー二酸化珪素複合体ゾルを、これに含まれる  $WO_3$  と  $SnO_2$  と  $SiO_2$  の合計として 2～100 重量部の比率に 0～100℃で混合することにより、変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを生成させる工程、及び

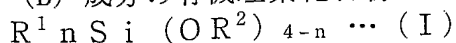
(f) 工程：(e) 工程で得られた変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程

## 【請求項 4】

前記有機酸水溶液が、シュウ酸水溶液又はシュウ酸を主成分として含む有機酸水溶液である請求項 3 に記載のプラスチックレンズの製造方法。

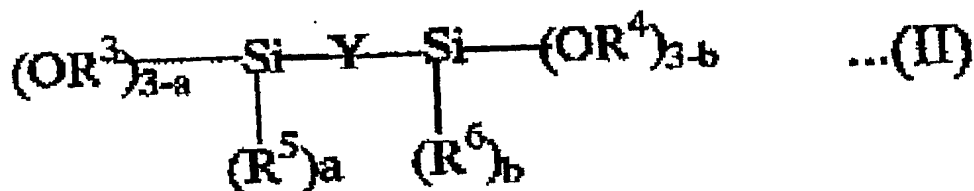
## 【請求項 5】

(B) 成分の有機珪素化合物が、一般式 (I)



(式中、 $R^1$ は官能基を有する若しくは有しない一価の炭素数1～20の炭化水素基、 $R^2$ は炭素数1～8のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、炭素数7～10のアラルキル基または炭素数2～10のアシル基、 $n$ は0、1または2を示し、 $R^1$ が複数ある場合、複数の $R^1$ はたがいに同一でも異なってもよいし、複数の $R^2O$ はたがいに同一でも異なってもよい。)で表される化合物、一般式(II)

【化1】



(式中、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ同一または異なる炭素数1～4のアルキル基または炭素数2～4のアシル基、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ同一または異なる一価の炭素数1～5の官能基を有する若しくは有しない炭化水素基、 $Y$ は炭素数2～20の二価の炭化水素基、 $a$ および $b$ は、それぞれ0または1を示し、複数の $OR^3$ は、たがいに同一でも異なってもよいし、複数の $OR^4$ はたがいに同一でも異なってもよい。)で表される化合物およびそれらの加水分解物の中から選ばれる少なくとも1種である請求項1～4のいずれか1項に記載のプラスチックレンズの製造方法。

【請求項6】

前記コーティング組成物が、(B)成分の有機珪素化合物100重量部当たり、(A)成分のコロイド粒子を固形分として1～500重量部の割合で含有する請求項1～5のいずれか1項に記載のプラスチックレンズの製造方法。

【請求項7】

コーティング組成物が、(C)アセチルアセトネート金属塩を含有する請求項1～6のいずれか1項に記載のプラスチックレンズの製造方法。

【請求項8】

前記硬化膜上に、さらに蒸着膜を施す請求項1～7のいずれか1項に記載のプラスチックレンズの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラスチックレンズの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチックレンズの製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、プラスチック基板上に、(A) 有機酸水溶液、好ましくはシュウ酸水溶液中で過酸化水素水と金属スズを  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$  モル比が 2~10、好ましくは 2~4 の範囲を保ち、酸化スズ濃度が 40 重量%以下になるように反応させることにより生成した粒子径が 4~50 nm の酸化第二スズのコロイド粒子を用い作製した酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイドの表面を、2~7 nm の酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子で被覆することによって形成された、粒子径 4.5~60 nm の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウムのコロイド粒子と、(B) 有機珪素化合物を含有したコーティング組成物を塗工して硬化膜を施すプラスチックレンズの製造方法に関する。

本発明のプラスチックレンズは、眼鏡用レンズに特に好ましく用いられる。

【背景技術】

【0002】

既に種々のプラスチック基板上に硬化膜を施したプラスチックレンズが知られている。

その一例として、プラスチックレンズの表面を改良するために、この表面に適用されるハードコート剤の成分として、高い屈折率を有する金属酸化物のゾルが用いられている。

例えば、特許文献1には、酸化第二スズのコロイド粒子と酸化ジルコニウムのコロイド粒子とがこれらの酸化物の重量に基づいて  $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$  として 0.02~1.0 の比率に結合した構造と 4~50 nm の粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウムの複合体コロイド粒子を核としてその表面が、0.1~100 の  $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$  重量比と、0.1~100 の  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  重量比と、2~7 nm の粒子径を有する酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径 4.5~60 nm の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子と、有機珪素化合物からなるコーティング組成物を用いて硬化膜を施したプラスチックレンズが開示されている。かかるプラスチックレンズは、優れた審美性、耐候性、耐擦傷性及び耐湿性などを有すると共に、さらにその上に蒸着膜を施しても、前記物性の変化がほとんどないと特開特許文献1には記載されている（特許文献1、特許請求の範囲を参照）。

【0003】

【特許文献1】 特開 2000-281344 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従来、硬化膜などの機能膜、また、かかる硬化膜を施したプラスチックレンズの耐擦傷性を評価する方法として、スチールウールテストが用いられてきた。しかし、スチールウールテストは、数値で評価するものでないため、評価方法として、近年Bayerテストで耐擦傷性を評価する動きが広がっている。

前記特開 2000-281344 号公報に記載の変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウムゾルを含有するハードコート剤を用いてなる硬化膜を有するプラスチックレンズは、前記Bayerテストで評価した場合において、さらなる耐擦傷性を向上させることが望まれる。

本発明は、かかる課題を解決するためになされたもので、その目的は、紫外線照射による黄変の防止性や密着性などの諸物性を損なわずに、耐擦傷性を高めた、高い屈折率を有する硬化膜を施したプラスチックレンズの製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは前記目的を達成するため鋭意検討した結果、特定の性状を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を核として、その表面が特定の性状を有する

酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子で被覆されてなる、特定の粒子径を有する変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子と、有機珪素化合物とを含むコーティング組成物を、プラスチック基板上に塗工して硬化膜を施すことにより、前記課題を解決し得ることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は

(1) プラスチック基板上に、(A) 金属スズと有機酸と過酸化水素との反応により得られた酸化第二スズのコロイド粒子と、酸化ジルコニウムのコロイド粒子とが、これらの酸化物の重量に基づいて  $ZrO_2/SnO_2$  として 0.02~1.0 の比率に結合した構造と 4~50 nm の粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を核として、その表面が 0.1~100 の  $WO_3/SnO_2$  重量比と、0.1~100 の  $SiO_2/SnO_2$  重量比と、2~7 nm の粒子径を有する酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径 4.5~60 nm の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子と、(B) 有機珪素化合物とを含むコーティング組成物を塗工して硬化膜を施すプラスチックレンズの製造方法、

(2) 前記有機酸が、シュウ酸又はシュウ酸を主成分として含む有機酸である上記 (1) に記載のプラスチックレンズの製造方法、

(3) 前記変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子が、下記 (a) 工程、(b) 工程、(c) 工程、(d) 工程、(e) 工程及び (f) 工程を含む工程によって製造される上記 (1) に記載のプラスチックレンズの製造方法、

(a) 工程：有機酸水溶液中において、過酸化水素水と金属スズを  $H_2O_2/Sn$  モル比が 2~4 の範囲を保ち、酸化スズ濃度が 40 重量%以下になるように反応させ、粒子径が 4~50 nm の酸化第二スズのコロイド粒子を生成させる工程、

(b) 工程：(a) 工程で得た 4~50 nm の粒子径を有する酸化第二スズのコロイド粒子をその酸化物  $SnO_2$  として 0.5~50 重量%の濃度に含有する酸化第二スズ水性ゾルと、 $ZrO_2$  として 0.5~50 重量%濃度のオキシジルコニウム塩の水溶液とを、これらに基づく  $ZrO_2/SnO_2$  として 0.02~1.0 の重量比に混合する工程、

(c) 工程：(b) 工程によって得られた混合液を 60~200℃で、0.1~50 時間加熱処理することにより、4~50 nm の粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを生成させる工程、

(d) 工程：タングステン酸塩、スズ酸塩及び珪酸塩を  $WO_3/SnO_2$  重量比として 0.1~100、 $SiO_2/SnO_2$  重量比として 0.1~100 の比率に含有する水溶液を調製し、その水溶液中に存在する陽イオンを除去して得られる酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルを生成させる工程、

(e) 工程：(c) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを、それに含まれる  $ZrO_2$  と  $SnO_2$  の合計として 100 重量部と、(d) 工程で得られた 2~7 nm の粒子径と 0.1~100 の  $WO_3/SnO_2$  重量比と 0.1~100 の  $SiO_2/SnO_2$  重量比を有する酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルを、これに含まれる  $WO_3$  と  $SnO_2$  と  $SiO_2$  の合計として 2~100 重量部の比率に 0~100℃で混合することにより、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを生成させる工程、及び

(f) 工程：(e) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを陰イオン交換体と接触させることにより、当該ゾル中に存在する陰イオンを除去する工程

(4) 有機酸水溶液が、シュウ酸水溶液又はシュウ酸を主成分として含む有機酸水溶液である上記 (3) に記載のプラスチックレンズの製造方法である。

#### 【発明の効果】

#### 【0006】

本発明で使用するコーティング組成物の一成分である、酸化タングステン-酸化第二ス

ズー二酸化珪素複合体のコロイド粒子によって表面変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルはコロイド色を呈し、その乾燥塗膜は約1.8以上の高い屈折率を示す。そしてかかるコロイドと、有機珪素化合物を含有するコーティング組成物を用いて、プラスチック基材上に硬化膜を施してなるプラスチックレンズは、審美性に優れるとともに、耐水性、耐湿性、耐光性、帯電防止性、耐熱性、耐摩耗性等も良好である。

従来の方法で得られた変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルは、ゾル中の粒子の形状が紡錘状であり、高濃度で安定に存在することが困難であったのに対して、本発明で使用する変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルは球状の粒子形状を有し、高濃度でも安定に存在することが可能である。

例えば、従来の方法で得られた変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルは、粒子濃度が47.0重量%において、 $100\text{ cm}^3$ のメスシリンダーにB型粘度計のNo. 1のローターにて60 rpmの回転速度で粘度を測定した場合に、 $15\text{ c.p.}$  ( $15\text{ mPa}\cdot\text{s}$ )である。

一方、本発明のプラスチックレンズで使用される、変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルは、粒子濃度が47.4重量%において、 $100\text{ cm}^3$ のメスシリンダー中でB型粘度計のNo. 1のローターで60 rpmの回転速度で粘度を測定した場合に、 $5.5\text{ c.p.}$  ( $5.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ )である。

また、本発明の変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルは特に塗膜とした場合の膜硬度が従来のものに比べ格段に向上している。これは従来の紡錘状の粒子形状とは異なり、球状の粒子形状を有しているため、塗膜中での粒子のパッキング性が向上したためと推測される。

このゾルは、pHほぼ1~10において安定であり、工業製品として供給されるに十分な安定性も与えることができる。

このゾルは、そのコロイド粒子が負に帯電しているから、他の負帯電のコロイド粒子からなるゾルなどとの混和性が良好であり、例えばシリカゾル、五酸化アンチモンゾル、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤、ポリビニルアルコール等の水溶液、アニオン性又はノニオン性の樹脂エマルジョン、水ガラス、りん酸アルミニウム等の水溶液、エチルシリケートの加水分解液、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤の加水分解液などの如き分散体と安定に混合し得る。

このような性質を有するゾルと有機珪素化合物を含むコーティング組成物を用いて、プラスチックレンズ上に硬化膜を形成させた場合、メガネ用プラスチックレンズの屈折率、耐薬品性、耐水性、耐湿性、耐光性、耐候性、耐摩耗性等を向上させることが可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0007】

本発明は、プラスチック基板上に、(A) 金属スズと有機酸と過酸化水素との反応により得られた酸化第二スズのコロイド粒子と、酸化ジルコニウムのコロイド粒子とが、これらの酸化物の重量に基づいて $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ として0.02~1.0の比率に結合した構造と4~50 nmの粒子径を有する酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を核として、その表面が0.1~100の $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 重量比と、0.1~100の $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比と、2~7 nmの粒子径を有する酸化タングステンー酸化第二スズー二酸化珪素複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径4.5~60 nmの変性された酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子と、(B) 有機珪素化合物とを含むコーティング組成物を塗工して、硬化膜を施すプラスチックレンズの製造方法である。

##### 【0008】

本発明で使用するコーティング組成物の一成分である、(A) 成分のゾルの製造に用いられる核粒子としての酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルは、上



記 (a) 工程と (b) 工程及び (c) 工程からなる方法で製造する事ができる。

(a) 工程に用いられる酸化第二スズのコロイド粒子は、有機酸水溶液中で過酸化水素水と金属スズを  $H_2O_2/Sn$  モル比が 2~4 の範囲を保ち、酸化スズ濃度が 40 重量%以下になるように反応させ生成させることにより、粒子径が 4~50 nm の酸化第二スズのコロイド粒子として得ることができる。

この際、有機酸水溶液中に、過酸化水素水と金属スズを  $H_2O_2/Sn$  モル比が 2~4 の範囲に保ちながら添加するものである。過酸化水素水と金属スズはそれらの全量を一度に有機酸水溶液中に添加することもできるが、数回に分け、交互に添加する方法が好ましい。過酸化水素水と金属スズの添加順序に定めはないが、 $H_2O_2/Sn$  モル比が 2~4 の範囲に保たれていることが肝要である。通常は、過酸化水素水と金属スズを添加して、その反応が終了するのを待って次の過酸化水素水と金属スズの添加に移る。1 回の反応時間は添加量にもよるが、通常 5~10 分程度であり、次の過酸化水素水と金属スズの添加を行う。

#### 【0009】

(a) 工程に用いられる有機酸と過酸化水素と金属スズの重量割合は、通常、有機酸：過酸化水素：金属スズ = 0.21~0.53 : 0.57~1.15 : 1.0 である。

有機酸水溶液としては、シュウ酸水溶液又はシュウ酸を主成分として含む有機酸水溶液が好ましいが、シュウ酸水溶液のみを用いることで特に好ましく製造することができる。シュウ酸を主成分として含む有機酸水溶液とは、全有機酸中で 80 重量%以上のシュウ酸を含む有機酸の水溶液であり、残部はギ酸、酢酸等の有機酸を含有することができる。これらの有機酸水溶液は、好ましくは濃度 1~30 重量%、さらに好ましくは 4~10 重量%の範囲で使用することができる。

#### 【0010】

酸化第二スズゾルの媒体は、水、親水性有機溶媒及びこれらの混合物のいずれでもよいが、媒体が水である水性ゾルが好ましい。また、ゾルの pH としては、ゾルを安定ならしめる値がよく、通常、0.2~1.1 程度がよい。本発明の目的が達成される限り、酸化第二スズゾルには、任意の成分、例えば、ゾルの安定化のためのアルカリ性物質、酸性物質、オキシカルボン酸等が含まれていてもよい。用いられる酸化第二スズゾルの濃度としては、酸化第二スズとして 0.5~50 重量%程度であるが、この濃度は低い方がよく、好ましくは 1~30 重量%である。

#### 【0011】

酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルは、上記酸化第二スズゾルにオキシジルコニウム塩を  $ZrO_2/SnO_2$  重量比が 0.02~1.0 になるように、通常 0~100℃ で 0.5~3 時間程度混合する (b) 工程、次いでこれを 60~200℃、0.1~50 時間加熱処理する (c) 工程により得ることができる。

用いるオキシジルコニウム塩としては、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウムなどのオキシ有機酸ジルコニウム、オキシ炭酸ジルコニウム等がある。これらのオキシジルコニウム塩は固体又は水溶液として用いることができるが、 $ZrO_2$  として 0.5~50 重量%程度の水溶液として用いるのが好ましい。オキシ炭酸ジルコニウムのように、水に不溶の塩も混合される酸化第二スズが酸性ゾルの場合は使用することが可能である。

酸化第二スズゾルは特にアミンなどの有機塩基で安定化されたアルカリ性のゾルを用いるのが好ましく、オキシジルコニウム塩との混合は、通常 0~100℃、好ましくは室温~60℃程度がよい。そしてこの混合は攪拌下で酸化第二スズゾルにオキシジルコニウム塩を加えても、オキシジルコニウム塩水溶液に酸化第二スズゾルを加えてもよいが、後者の方が好ましい。この混合は充分行われる必要があり、0.5~3 時間程度が好ましい。

#### 【0012】

本発明において、被覆ゾルとして用いられ、(d) 工程で得られる酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルに含まれる  $WO_3$ 、 $SnO_2$  及び  $SiO_2$  複合体コロイド粒子は、電子顕微鏡によって粒子径を観測することができ、その粒子径は 2~7 nm

、好ましくは2～5 nmである。このゾルのコロイド粒子の分散媒としては、水、親水性有機溶媒及びこれらの混合物のいずれも可能である。このゾルは、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 及び $\text{SiO}_2$ を $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 重量比として0.1～100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比として0.1～100の比率に含有する。このゾルに含まれる $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 及び $\text{SiO}_2$ の合計の濃度は、通常40重量%以下、実用上好ましくは2重量%以上、好ましくは5～30重量%である。このゾルは、1～9程度のpHを示し、無色透明乃至僅かにコロイド色を有する液である。そして、室温では3ヶ月以上、60℃でも1ヶ月以上安定であり、このゾル中に沈降物が生成することがなく、また、このゾルが増粘したり、ゲル化を起すようなことはない。

#### 【0013】

(d) 工程で得られる酸化タングステン ( $\text{WO}_3$ )、酸化第二スズ ( $\text{SnO}_2$ ) 及び二酸化珪素 ( $\text{SiO}_2$ ) の複合体コロイド粒子を含有する安定な酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルは、例えば

(d-1) 工程: タングステン酸塩、スズ酸塩及び珪酸塩を $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 重量比として0.1～100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比として0.1～100の比率に含有した水溶液を調製する工程、及び

(d-2) 工程: (d-1) 工程で得られた水溶液中に存在する陽イオンを除去する工程、を施すことにより製造することができる。

#### 【0014】

(d-1) 工程で用いられるタングステン酸塩、スズ酸塩および珪酸塩の例としては、アルカリ金属、アンモニウム、アミン等のタングステン酸塩、スズ酸塩および珪酸塩等が挙げられる。これらアルカリ金属、アンモニウム及びアミンの好ましい例としては、Li、Na、K、Rb、Cs、 $\text{NH}_4^+$ 、あるいはエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン等のアルキルアミン; ベンジルアミン等のアラルキルアミン; ピペリジン等の脂環式アミン; モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンなどが挙げられる。特に、タングステン酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、スズ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 及び珪酸ナトリウム (水ガラス) が好ましい。また、酸化タングステン、タングステン酸、スズ酸、珪酸等をアルカリ金属水酸化物の水溶液に溶解したのもも使用することが出来る。また珪酸塩として活性珪酸にエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン、イソブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン等のアルキルアミンを添加して得られるアミンシリケートや第4級アンモニウムシリケートも使用する事ができる。

#### 【0015】

(d-1) 工程の水溶液の調製方法としては、タングステン酸塩、スズ酸塩、珪酸塩の各粉末を水に溶解させ水溶液を調製する方法や、タングステン酸塩水溶液、スズ酸塩水溶液、及び珪酸塩水溶液を混合して水溶液を調製する方法や、タングステン酸塩とスズ酸塩の粉末及び珪酸塩の水溶液を水に添加して水溶液を調製する方法等が挙げられる。

(d) 工程のゾルの製造に用いられるタングステン酸塩の水溶液は、 $\text{WO}_3$ として0.1～15重量%濃度のものが好ましいが、これ以上の濃度でも使用可能である。

(d) 工程のゾルの製造に用いられるスズ酸塩の水溶液としては、 $\text{SnO}_2$ 濃度0.1～30重量%程度が好ましいが、これ以上の濃度でも使用可能である。

また、(d) 工程のゾルの製造に用いられる珪酸塩の水溶液としては、 $\text{SiO}_2$ 濃度0.1～30重量%程度が好ましいが、これ以上の濃度でも使用可能である。

(d-1) 工程での水溶液の調製は攪拌下に、室温～100℃程度、好ましくは、室温～60℃位で行うのがよい。混合すべき水溶液は、 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 重量比として0.1～100、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比として0.1～100になるように用いられる。

#### 【0016】

(d-2) 工程は (d-1) 工程で得られた水溶液中に存在する陽イオンを除去する工程である。脱陽イオン処理の方法としては水素型イオン交換体と接触させる方法や塩析に

より行うことができる。ここで用いられる水素型陽イオン交換体としては、通常用いられるものであり、例えば市販品の水素型陽イオン交換樹脂を用いることができる。

#### 【0017】

(d-1) 工程及び (d-2) 工程を経て得られた水性ゾルは、濃度が低いときには所望に応じ、この水性ゾルを通常の濃縮方法、例えば、蒸発法、限外濾過法等により、ゾルの濃度を高めることができる。特に、限外濾過法は好ましい。この濃縮においても、ゾルの温度は約 100℃ 以下、特に 60℃ 以下に保つことが好ましい。

(d) 工程の水性ゾルの水を親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾルと呼ばれる親水性有機溶媒ゾルが得られる。

#### 【0018】

(d) 工程で得られた酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルは、酸化第二スズと酸化タングステンと二酸化珪素が原子レベルで均一に複合（固溶）して得られた酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素からなる複合体粒子を含有する。従って、酸化タングステンゾル、酸化第二スズゾル及び二酸化珪素ゾルの 3 種のゾルを単に混合して得られるものではない。

酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルは、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体粒子が固溶体を形成している為に、溶媒置換によっても酸化タングステン粒子、酸化第二スズ粒子及び二酸化珪素粒子に分解する事はない。

酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルは、酸化タングステン-酸化第二スズ複合体ゾルに比べ、基材に被覆して被膜を形成した際に、耐水性、耐湿性、及び耐候性が向上する。

#### 【0019】

(d) 工程で得られたゾル中の  $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$  重量比は、上述のように 0.1~100 である。該重量比が 0.1 未満では、ゾルが不安定であり、また、この重量比が 100 を越えると、やはりゾルは安定性を示さない。高い pH の水性ゾルから上記オルガノゾルをつくる際に加えられるオキシカルボン酸も、ゾルの安定化に貢献するが、その添加量はゾル中の  $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  及び  $\text{SiO}_2$  の合計に対し 30 重量% 未満であることが好ましい。該添加量が 30 重量% 以上と多いと、このようなゾルを用いて得られる乾燥塗膜の耐水性が低下する原因となる。用いられるオキシカルボン酸の例としては、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸、グリコール等が挙げられる。また、アルカリ成分としては、Li、Na、K、Rb、Cs 等のアルカリ金属水酸化物、 $\text{NH}_4^+$ 、あるいはエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン等のアルキルアミン；ベンジルアミン等のアラルキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン等が挙げられる。これらは 2 種以上を混合して含有することができる。また、上記の酸性成分と併用することもできる。ゾル中のアルカリ金属、アンモニウム、アミン、オキシカルボン酸等の量に対応して、そのゾルの pH が変わる。ゾルの pH が 1 未満ではゾルは不安定であり、pH が 9 を越えると、酸化タングステン、酸化第二スズおよび二酸化珪素複合体コロイド粒子が液中で溶解し易い。ゾル中の  $\text{WO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  及び  $\text{SiO}_2$  の合計濃度が 40 重量% を超えると、ゾルはやはり安定性に乏しい。この濃度が薄すぎると非実用的であり、工業製品として好ましい濃度は 5~30 重量% である。

濃縮法として限外濾過法を用いると、ゾル中に共存しているポリアニオン、極微小粒子等が水と一緒に限外濾過膜を通過するので、ゾルの不安定化の原因であるこれらポリアニオン、極微小粒子等をゾルから除去することができる。

#### 【0020】

(e) 工程は、(c) 工程で得られた酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾルを、それに含まれる  $\text{ZrO}_2$  と  $\text{SnO}_2$  の合計として 100 重量部と、(d) 工程で得られた 2~7 nm の粒子径と 0.1~100 の  $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$  重量比と 0.1~100 の  $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$  重量比を有する酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルを、これに含まれる  $\text{WO}_3$  と  $\text{SnO}_2$  と  $\text{SiO}_2$  の合計として 2~100 重量部の比率に 0~

100℃で混合する工程である。

(e) 工程により、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルのコロイド粒子を酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルのコロイド粒子表面に結合させて、当該表面を上記酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子で被覆することにより、そのコロイド粒子を核としてその表面が酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体の性質を有するように変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を生成させることができ、そしてこの変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子が液媒体に安定に分散したゾルとして得ることができる。

#### 【0021】

酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子によって変性されたこれらの酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルは、この酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルをその金属酸化物 ( $ZrO_2 + SnO_2$ ) として100重量部と、上記酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾルをこのゾルの  $WO_3$ 、 $SnO_2$  及び  $SiO_2$  の合計として2~100重量部の比率に、好ましくは強攪拌下に混合する (e) 工程、次いでこの混合ゾルからゾル中の陰イオンを除去する (f) 工程により得られる。

#### 【0022】

上記 (e) 工程の混合によって得られたゾル中の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子は、電子顕微鏡によって観察することができ、ほぼ4.5~60nmの粒子径を有する。上記混合によって得られたゾルはpHほぼ1~9を有しているが、改質のために用いたオキシジルコニウム塩に由来する  $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $CH_3COO^-$  などのアニオンを多く含有しているために、コロイド粒子はミクロ凝集を起こしており、ゾルの透明性が低くなっている。

上記混合によって得られたゾル中のアニオンを (f) 工程にて陰イオンを除去することにより、透明性の良い、安定な変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルを得ることができる。

#### 【0023】

(f) 工程の陰イオン除去は上記混合によって得られたゾルを水酸基型陰イオン交換樹脂で、通常100℃以下、好ましくは室温~60℃位の温度で処理することにより得られる。水酸基型陰イオン交換樹脂は市販品を用いることができるが、アンバーライトIRA-410のような強塩基型のものが好ましい。

(f) 工程の水酸基型陰イオン交換樹脂による処理は (e) 工程での混合によって得られたゾルの金属酸化物濃度が1~10重量%で行うのが特に好ましい。

#### 【0024】

(a) ~ (f) 工程により得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルの濃度を更に高めたいときには、最大約50重量%まで常法、例えば蒸発法、限外濾過法等により濃縮することができる。またこのゾルのpHを調整したい時には、濃縮後に、前記アルカリ金属、アンモニウム等の水酸化物、前記アミン、オキシカルボン酸等をゾルに加えることによって行うことができる。特に、上記金属酸化物 ( $ZrO_2 + SnO_2$ ) と ( $WO_3 + SnO_2 + SiO_2$ ) の合計濃度が10~50重量%であるゾルは実用的に好ましい。

(f) 工程より得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル中のコロイド粒子は、エチルシリケート、メチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン化合物又はその加水分解物で、部分的に又は全面的に表面を被覆する事ができる。

#### 【0025】

上記混合によって得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルが水性ゾルであるときは、この水性ゾルの水媒体を親水性有機溶媒で置換することによりオルガノゾルが得られる。この置換は、蒸留法、限外濾過法等通常の方法により行うことがで

きる。この親水性有機溶媒の例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール；ジメチルホルムアミド、N、N'-ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類；N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類；エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコール等のグリコール類等が挙げられる。

上記水と親水性有機溶媒との置換は、通常の方法、例えば、蒸留置換法、限外濾過法等によって容易に行うことができる。

#### 【0026】

本発明による酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子によって表面が被覆され変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子はゾル中で負に帯電している。上記酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子は陽に帯電しており、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子は負に帯電している。従って、(e)工程での混合によりこの陽に帯電している酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の周りに負に帯電している酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子が電氣的に引き寄せられ、そして陽帯電のコロイド粒子表面上に化学結合によって酸化タングステン-酸化第二スズ複合体のコロイド粒子が結合し、この陽帯電の粒子を核としてその表面を酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子が覆ってしまうことによって、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子が生成したものと考えられる。

#### 【0027】

但し、核ゾルとしての粒子径4~50nmの酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子と、被覆ゾルとしての酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子とを混合するときに、核ゾルの金属酸化物( $ZrO_2$ と $SnO_2$ )100重量部に対し、被覆ゾルの金属酸化物( $WO_3+SnO_2+SiO_2$ )の合計量が2重量部より少ないと、安定なゾルが得られにくい。このことは、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子の量が不足するときには、この複合体のコロイド粒子による酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を核とするその表面の被覆が不十分となり、生成コロイド粒子の凝集が起こり易く、生成ゾルを不安定ならしめるものと考えられる。従って、混合すべき酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子の量は、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の全表面を覆う量より少なくてもよいが、安定な変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルを生成せしめるに必要な最小量以上の量である。この表面被覆に用いられる量を越える量の酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子が上記混合に用いられたときには、得られたゾルは、酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子のゾルと、生じた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾルの安定な混合ゾルに過ぎない。

好ましくは、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子をその表面被覆によって変性するには、用いられる酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子の量は、核ゾルの金属酸化物( $ZrO_2+SnO_2$ )100重量部に対し、被覆ゾル中の金属酸化物( $WO_3+SnO_2+SiO_2$ )の合計として100重量部以下がよい。

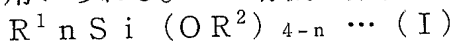
#### 【0028】

本発明で用いられる変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体の好ましい水性ゾルは、pH3~11程度を有し、pHが3より低いとそのようなゾルは不安定となり易い。また、このpHが11を越えると、変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を覆っている酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体が液中に溶解し易い。更に変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子のゾル中の上記金属酸化物( $ZrO_2+SnO_2$ )と( $WO_3+SnO_2+SiO_2$ )の合計濃度が60重量%を越えるときにも、このようなゾルは不安定となり易い。工業製品として好ましい濃度は10~50重量%程度である。

酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子は高温で加水分解を受け易いことから、(e)工程の混合、(f)工程の陰イオン交換および(f)工程後の濃縮、pH調整、溶媒置換等の際には100℃以下が好ましい。

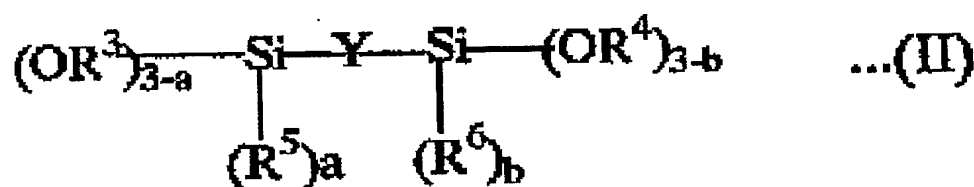
#### 【0029】

本発明で使用するコーティング組成物においては、(B)成分として有機珪素化合物が用いられる。この有機珪素化合物としては、例えば一般式(I)



(式中、 $R^1$ は官能基を有する若しくは有しない一価の炭素数1~20の炭化水素基、 $R^2$ は炭素数1~8のアルキル基、炭素数6~10のアリール基、数7~10のアラルキル基または炭素数2~10のアシル基、 $n$ は0、1または2を示し、 $R^1$ が複数ある場合、複数の $R^1$ はたがいに同一でも異なってもよいし、複数の $R^2O$ はたがいに同一でも異なってもよい。)で表される化合物、一般式(II)

#### 【化1】



(式中、 $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ同一または異なる炭素数1~4のアルキル基または炭素数2~4のアシル基、 $R^5$ および $R^6$ は、それぞれ同一または異なる一価の炭素数1~5の官能基を有する若しくは有しない炭化水素基、 $Y$ は炭素数2~20の二価の炭化水素基、 $a$ および $b$ は、それぞれ0または1を示し、複数の $OR^3$ は、たがいに同一でも異なってもよいし、複数の $OR^4$ はたがいに同一でも異なってもよい。)で表される化合物およびそれらの加水分解物の中から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。

#### 【0030】

前記一般式(I)において、 $R^1$ で示される炭素数1~20の一価の炭化水素基としては、炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、炭素数2~20の直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基を挙げることができる。ここで、炭素数1~20のアルキル基としては、炭素数1~10のものが好ましく、例えばメチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。また、炭素数2~20のアルケニル基としては、炭素数2~10のアルケニル基が好ましく、例えばビニル基、アリル基、ブテニル基、ヘキセニル基、オクテニル基などが挙げられる。炭素数6~20のアリール基としては、炭素数6~10のものが好ましく、例えばフェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基などが挙げられる。炭素数7~20のアラルキル基としては、炭素数7~10のものが好ましく、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基などが挙げられる。

#### 【0031】

これらの炭化水素基には官能基が導入されていてもよく、該官能基としては、例えばハロゲン原子、グリシドキシ基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、シアノ基、(メタ)アクリロイルオキシ基などが挙げられる。これらの官能基を有する炭化水素基としては、該官能基を有する炭素数1~10のアルキル基が好ましく、例えば $\gamma$ -クロロプロピル基、3,3,3-トリクロロプロピル基、クロロメチル基、グリシドキシメチル基、 $\alpha$ -グリシドキシエチル基、 $\beta$ -グリシドキシエチル基、 $\alpha$ -グリシドキシプロピル基、 $\beta$ -

グリシドキシプロピル基、 $\gamma$ -グリシドキシプロピル基、 $\alpha$ -グリシドキシブチル基、 $\beta$ -グリシドキシブチル基、 $\gamma$ -グリシドキシブチル基、 $\delta$ -グリシドキシブチル基、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル基、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチル基、 $\gamma$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピル基、 $\delta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチル基、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピル基、 $\gamma$ -アミノプロピル基、 $\gamma$ -メルカプトプロピル基、 $\beta$ -シアノエチル基、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピル基、 $\gamma$ -アクリロイルオキシプロピル基などが挙げられる。

### 【0032】

一方、 $R^2$ のうちの炭素数1~8のアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられ、アリール基としては、例えばフェニル基、トリル基などが挙げられ、アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。また、アシル基としては、例えばアセチル基などが挙げられる。

$n$ は0、1または2であり、 $R^1$ が複数ある場合、複数の $R^1$ はたがいに同一であってもよいし、異なってもよく、また、複数の $R^2$ Oはたがいに同一であってもよいし、異なってもよい。

### 【0033】

前記一般式(I)で表される化合物の例としては、メチルシリケート、エチルシリケート、 $n$ -プロピルシリケート、イソプロピルシリケート、 $n$ -ブチルシリケート、sec-ブチルシリケート、tert-ブチルシリケート、テトラアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリブトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリアミロキシシラン、メチルトリフノキシシラン、メチルトリベンジルオキシシラン、メチルトリフェネチルオキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルトリエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、 $\delta$ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 $\delta$ -グリシドキシブチルトリエトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリプロポキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブトキシシラン、 $\beta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、 $\gamma$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、 $\delta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリメトキシシラン、 $\delta$ -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシエチルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\beta$ -グリシドキシプロピルメチル

ジメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルビニルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリアセトキシシラン、3, 3, 3-トリフロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -シアノエチルトリエトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシランなどが挙げられる。

#### 【0034】

一方、前記一般式 (II) において、 $R^3$  および  $R^4$  のうちの炭素数 1~4 のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基が挙げられ、炭素数 2~4 のアシル基としては、アセチル基が好ましく挙げられる。この  $R^3$  および  $R^4$  はたがいによりであってもよいし、異なってもよい。また、 $R^5$  および  $R^6$  で示される一価の炭素数 1~5 の炭化水素基としては、炭素数 1~5 のアルキル基および炭素数 2~5 のアルケニル基が挙げられる。これらは直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、アルキル基の例としては、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基などが挙げられ、アルケニル基としては、例えばビニル基、アリル基、ブテニル基などが挙げられる。

#### 【0035】

これらの炭化水素基には官能基が導入されていてもよく、該官能基および官能基を有する炭化水素基としては、前記一般式 (I) の  $R^1$  の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。この  $R^5$  および  $R^6$  はたがいによりであってもよいし、異なってもよい。Y で示される炭素数 2~20 の二価の炭化水素基としては、炭素数 2~10 のアルキレン基およびアルキリデン基が好ましく、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、エチリデン基、プロピリデン基などが挙げられる。

a および b は、それぞれ 0 または 1 を示し、複数の  $OR^3$  は、たがいによりであってもよいし、複数の  $OR^4$  はたがいによりであってもよい。

#### 【0036】

前記一般式 (II) で表される化合物の例としては、メチレンビス (メチルジメトキシシラン)、エチレンビス (エチルジメトキシシラン)、プロピレンビス (エチルジエトキシシラン)、ブチレンビス (メチルジエトキシシラン) などが挙げられる。

#### 【0037】



本発明で使用するコーティング組成物においては、(B)成分の有機珪素化合物として、一般式(I)、(II)で表される化合物およびその加水分解物の中から適宜1種選択して用いてもよいし、2種以上を選択し、組み合わせて用いてもよい。また、加水分解物は、一般式(I)、(II)で表される有機珪素化合物に、水酸化ナトリウムやアンモニアの水溶液などの塩基性水溶液、酢酸水溶液やクエン酸水溶液などの酸性水溶液を添加し、攪拌することにより調製することができる。

#### 【0038】

本発明で使用するコーティング組成物における前記(A)成分の変性酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子と(B)成分の有機珪素化合物の含有割合については、屈折率及び良好な透明性を得る観点から(B)成分100重量部当たり、(A)成分を、固形分として1~500重量部の割合で含有するのが好ましく、20~250重量部の割合で含有するのがより好ましく、50~200重量部の割合で含有するのが特に好ましい。

#### 【0039】

本発明で使用するプラスチック基板は、特に限定されない。このプラスチック基板の材料としては、例えばメチルメタクリレート単独重合体、メチルメタクリレートと1種以上の他のモノマーとをモノマー成分とする共重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート単独重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートと1種以上の他のモノマーとをモノマー成分とする共重合体、イオウ含有共重合体、ハロゲン含有共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、不飽和ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン、ポリチオウレタンなどのプラスチック基材を挙げることができる。審美性(すなわち、コーティング膜とレンズ基材との屈折率差による干渉縞の発生がない)ことを考慮すると特に、屈折率が1.55~1.62であるプラスチックレンズが適している。

#### 【0040】

本発明で使用するコーティング組成物には、所望により、反応を促進するために硬化剤を、種々の基材となるレンズとの屈折率をあわせるために微粒子金属酸化物を、また塗布時における濡れ性を向上させ、硬化膜の平滑性を向上させる目的で各種の有機溶剤や界面活性剤を含有させることもできる。さらに、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤等も硬化膜の物性に影響を与えない限り添加することも可能である。

#### 【0041】

前記硬化剤の例としては、アリルアミン、エチルアミンなどのアミン類、またルイス酸やルイス塩基を含む各種酸や塩基、例えば有機カルボン酸、クロム酸、次亜塩素酸、ホウ酸、過塩素酸、臭素酸、亜セレン酸、チオ硫酸、オルトケイ酸、チオシアン酸、亜硝酸、アルミン酸、炭酸などを有する塩または金属塩、さらにアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムを有する金属アルコキシドまたはこれらの金属キレート化合物などが挙げられる。特に好ましい硬化剤は耐擦傷性の観点から、アセチルアセトネート金属塩である。(C)成分として用いられるアセチルアセトネート金属塩としては、 $M^1(CH_3COCHCOCH_3)_{n1}(OR^6)_{n2}$ (式中、 $M^1$ はZn(II)、Ti(IV)、Co(II)、Fe(II)、Cr(III)、Mn(II)、V(III)、V(IV)、Ca(II)、Co(III)、Cu(II)、Mg(II)、Ni(II)、 $R^6$ は炭素数1~8の炭化水素基、 $n1+n2$ は $M^1$ の価数に相当する数字で2, 3または4であり、 $n2$ は0, 1または2である。)で表わされる金属錯体化合物が挙げられる。 $R^6$ としては、前記一般式(I)において例示した炭素数1~10の炭化水素基のうち炭素数1~8のものを挙げることができる。

#### 【0042】

また、前記微粒子状金属酸化物としては、従来公知のもの、例えば酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化アンチモン、酸化ジルコニウム、酸化珪素、酸化セリウム、酸化鉄などの微粒子が挙げられる。

#### 【0043】

コーティング組成物の硬化は、通常熱風乾燥または活性エネルギー線照射によって行わ

れ、硬化条件としては、70～200℃の熱風中にて行うのがよく、特に好ましくは90～150℃が望ましい。なお活性エネルギー線としては遠赤外線などがあり、熱による損傷を低く抑えることができる。

#### 【0044】

本発明のコーティング組成物を用い、その硬化被膜を基材上に形成する方法としては、上述したコーティング組成物を基材に塗布する方法が挙げられる。塗布手段としてはディッピング法、スピンコーティング法、スプレー法など通常行われる方法が適用できるが、面精度の面からディッピング法、スピンコーティング法が特に望ましい。

さらに上述したコーティング組成物を基材に塗布する前に、基材に酸、アルカリ、各種有機溶剤による化学的処理、プラズマ、紫外線などによる物理的処理、各種洗剤を用いる洗剤処理、サンドブラスト処理、更には各種樹脂を用いたプライマー処理を施すことによって、基材と硬化膜との密着性などを向上させることができる。

また、コーティング組成物を基材に塗布して、硬化膜を形成した後、硬化膜の上に真空蒸着法やスパッタリングなどの物理気相蒸着法等にて、無機酸化物、有機化合物を原料とした反射防止膜を施すことができる。

#### 【0045】

本発明のプラスチックレンズは、眼鏡レンズの他、カメラ用レンズなどに用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0046】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなら限定されるものではない。なお、各例で得られた硬化膜を有するプラスチックレンズは、以下に示す方法により、諸物性を測定した。

得られたプラスチックレンズを、室温で1日間放置した後、以下の(イ)～(ニ)の評価を行った。

#### (イ) 干渉縞の評価

蛍光灯下で硬化膜を有する光学部材を目視で判断した。判断基準は以下のとおりである。

- ◎…………干渉縞が見えない
- …………干渉縞がほとんど見えない
- △…………少し見える
- ×…………かなり見える

#### (ロ) 密着性評価

硬化膜に1.5mm間隔で100目クロスカットし、このクロスカットした所に粘着テープ(商品名:セロテープ ニチバン(株)製品)を強く貼り付けた後、粘着テープを急速に剥がした後の硬化膜の剥離の有無を調べた。判断基準は以下のとおりである。

- ◎…………剥離なし
- …………剥離数1～10目
- △…………剥離数11～50目
- ×…………剥離数51～100目

#### 【0047】

#### (ハ) 透明性評価

暗室内、蛍光灯下で硬化膜に曇りがあるかどうかを目視で調べた。判断基準は以下のとおりである。

- ◎…………曇りがみえない
- …………曇りがほとんどみえない
- △…………少し見える
- ×…………かなり見える

#### (ニ) B a y e r 値測定

摩耗試験機 BTE? Abrasion Tester (米COLTS社製) 及び、ヘイズ値測定装置 (村上

色彩技術研究所) を使用し、基準レンズとのヘイズ値変化の差により Bayer 値を測定した。

(サンプル数、測定方法)

- (1) 基準レンズ (CR39 基材) 3 枚、サンプルレンズ 3 枚を用意。
- (2) 摩耗テスト前ヘイズ(haze)値の測定。
- (3) BTE? Abrasion Tester にて、摩耗性テスト。  
(砂による表面摩耗 600 往復)
- (4) 摩耗テスト後ヘイズ値の測定。
- (5) Bayer 値算出 (3 枚分の平均値とする)  
(Bayer 値 = 基準レンズの透過率変化 / サンプルレンズの透過率変化)

【0048】

[変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子の製造]

製造例 1

(a) 工程

しゅう酸 ( $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 37.5 kg を純水 220 kg に溶解し、これを 500 L の容器にとり、攪拌下 70℃ まで加温し、35% 過酸化水素水 150 kg と金属スズ (山石金属社製商品名: AT-SN、No200N) 75 kg を添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は交代に行った。初めに 35% 過酸化水素水 10 kg を次いで金属スズ 5 kg を添加した。反応が終了するのを待って (5~10 分) この操作を繰り返した。添加に要した時間は 2.5 時間で、添加終了後、更に 90℃ で 1 時間加熱し、反応を終了させた。過酸化水素水と金属スズのモル比は  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$  として 2.48 であった。

得られた酸化スズゾルは非常に透明性が良好であった。この酸化スズゾルの収量は、352 kg で比重 1.312、pH 1.49、粘度 44 mPa·s、 $\text{SnO}_2$  として 26.1 重量% であった。

得られたゾルを電子顕微鏡で観察したところ、10~15 nm の球状の分散性の良い粒子であった。このゾルは放置によりやや増粘傾向を示したが、室温 6 ヶ月放置ではゲル化は認められず安定であった。

得られたゾル 230 kg を純水にて  $\text{SnO}_2$  として 5 重量% に希釈し、イソプロピルアミンを 3 kg 添加し、陰イオン交換樹脂 (Rohm&Haas 社製、商品名: アンバーライト IRA-410) を充填したカラムに通液、ついで 90℃ で 1 hr 加熱熟成、さらに陰イオン交換樹脂 (前出: アンバーライト IRA-410) を充填したカラムに通液し、アルカリ性の酸化スズゾル 1431 kg を得た。

得られたゾル 400 kg を 140℃ で 5 hr 加熱処理した。

【0049】

(b) 工程

オキシ塩化ジルコニウム水溶液 ( $\text{ZrO}_2$  濃度は 18.4 重量%) 870 g ( $\text{ZrO}_2$  として 160 g 含有する。) に純水 1 kg を添加し、ついで攪拌下に、室温で、(a) 工程で得られたアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル 25.7 kg ( $\text{SnO}_2$  として 1068 g) を添加した。混合液は  $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$  重量比 0.15 でコロイド色を有する透明性の良好なゾルであった。

【0050】

(c) 工程

(b) 工程で調製した混合液を攪拌下に、90℃ で 5 時間加熱処理を行い、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル 27.6 kg を得た。このゾルは  $\text{SnO}_2$  として 3.37 重量%、 $\text{ZrO}_2$  として 0.50 重量%、 $\text{SnO}_2 + \text{ZrO}_2$  として 3.87 重量% でコロイド色を有するが、透明性は良好であった。

【0051】

(d) 工程

3 号珪そう ( $\text{SiO}_2$  として 29.0 重量% 含有する。) 207 g を水 2650 g に溶

解し、ついでタングステン酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{WO}_3$ として74重量%含有する) 60.8gおよびスズ酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{SnO}_2$ として55重量%含有する) 81.8gを溶解した。次いでこれを水素型陽イオン交換樹脂 (Rohm&Haas社製、商品名: アンバーライト IR-120B) のカラムに通すことにより酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾル ( $\text{pH}$  2.1、 $\text{WO}_3$ として1.3重量%、 $\text{SnO}_2$ として1.3重量%、 $\text{SiO}_2$ として1.7重量%を含有し、 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 重量比1.0、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比1.33、粒子径2.5nmであった。) 3450gを得た。

#### 【0052】

(e) 工程

(d) 工程で調製した酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾル 3450g ( $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ として150gを含有する。) に攪拌下に、室温で (c) 工程で調製した酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル 12200g ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ として500g含有する。) を20分で添加し、30分間攪拌を続行した。得られた混合液は酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子 ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ ) と酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子 ( $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ ) の比は ( $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ ) / ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ ) 重量比0.30、全金属酸化物 4.2重量%であり、コロイド粒子のマイクロ凝集による白濁傾向を示した。

#### 【0053】

(f) 工程

(e) 工程で得た混合液 15650g にジイソブチルアミンを 11.0g 添加し、水酸基型陰イオン交換樹脂 (前出: アンバーライト IRA-410) を充填したカラムに室温で通液、次いで  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  で 1hr 加熱熟成することにより変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル (希薄液) 19680g を得た。このゾルは全金属酸化物 3.3重量%、 $\text{pH}$  10.64 で、コロイド色は呈するが透明性は良好であった。

#### 【0054】

(f) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル (希薄液) を、分画分子量 10 万の限外濾過膜の濾過装置により室温で濃縮し、高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 2641g を得た。このゾルは全金属酸化物 ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ ) 濃度 24.6重量%で、安定であった。

上記高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 2641g に攪拌下に、室温で酒石酸 6.5g、ジイソブチルアミン 9.8g、消泡剤 (サンプロコ社製、商品名: SNディフォーマー 483) 1滴を加え、1時間攪拌した。このゾルを攪拌機付き反応フラスコで常圧下、メタノール 24リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル 1620g を得た。このゾルは比重 1.244、 $\text{pH}$  6.78 (水との等重量混合物)、粘度  $1.3\text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、全金属酸化物 ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ ) 濃度は 40.5重量%、水分 0.59重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は  $10 \sim 15\text{ nm}$  であった。

このゾルを全金属酸化物 ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ ) 濃度として、47重量%まで濃縮したものを、 $100\text{ cm}^3$  のメスシリンダーに入れ、B型粘度計の No. 1 ローターを用い 60 rpm の回転数で測定した粘度は、 $6.5\text{ mPa} \cdot \text{s}$  であった。

このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は 1.85 であった。

#### 【0055】

製造例 2

製造例 2 は、製造例 1 の (a) 工程、(b) 工程、(c) 工程と同様の工程を行い、その後、以下の工程を行った。

## (d) 工程

3号珪そう ( $\text{SiO}_2$ として29.0重量%含有する。) 138gを水1766gに溶解し、ついでタングステン酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{WO}_3$ として74重量%含有する) 40.5gおよびスズ酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{SnO}_2$ として55重量%含有する) 55.6gを溶解した。次いでこれを水素型陽イオン交換樹脂 (前出: アンバーライト IR-120B) のカラムに通すことにより酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾル ( $\text{pH}$  2.0、 $\text{WO}_3$ として1.2重量%、 $\text{SnO}_2$ として1.2重量%、 $\text{SiO}_2$ として1.6重量%を含有し、 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 重量比1.0、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比1.33、粒子径2.5nmであった。) 2520gを得た。

## 【0056】

## (e) 工程

(d) 工程で調製した酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾル 2520g ( $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ として150gを含有する。) に攪拌下に、室温で実施例1の(c) 工程で調製した酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル 12200g ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ として500g含有する。) を20分で添加し、30分間攪拌を続行した。得られた混合液は酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子 ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ ) と酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子 ( $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ ) の比は ( $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ ) / ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ ) 重量比0.20、全金属酸化物4.1重量%であり、コロイド粒子のミクロ凝集による白濁傾向を示した。

## 【0057】

## (f) 工程

(e) 工程で得た混合液 14720g にジイソブチルアミンを11.0g添加し、水酸基型陰イオン交換樹脂 (前出: アンバーライト IRA-410) を充填したカラムに室温で通液、次いで80~90℃で1hr加熱熟成することにより変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル (希薄液) 18480gを得た。このゾルは全金属酸化物3.2重量%、 $\text{pH}$  10.23で、コロイド色は呈するが透明性は良好であった。

## 【0058】

(f) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル (希薄液) を、分画分子量10万の限外濾過膜の濾過装置により室温で濃縮し、高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 3458gを得た。このゾルは全金属酸化物 ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ ) 14.8重量%で、安定であった。

上記高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 3243gに攪拌下に、室温で酒石酸4.8g、ジイソブチルアミン7.2g、消泡剤 (前出: SNデイフォーマー483) 1滴を加え、1時間攪拌した。このゾルを攪拌機付き反応フラスコで常圧下、メタノール26リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル 1240gを得た。このゾルは比重1.235、 $\text{pH}$  6.95 (水との等重量混合物)、粘度1.5mPa·s、全金属酸化物 ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ ) 濃度は40.2重量%、水分0.90重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は10~15nmであった。

このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.85であった。

## 【0059】

## 製造例3

製造例3は、製造例1の(a) 工程、(b) 工程、(c) 工程と同様の工程を行い、その後に、以下の工程を行った。

## (d) 工程

3号珪そう ( $\text{SiO}_2$ として29.0重量%含有する。) 101.6gを水1825g

に溶解し、ついでタンゲステン酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{WO}_3$ として74重量%含有する) 32.3 g およびスズ酸ナトリウム  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{SnO}_2$ として55重量%含有する) 40.8 g を溶解した。次いでこれを水素型陽イオン交換樹脂(前出: アンバーライト IR-120B) のカラムに通すことにより酸性の酸化タンゲステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾル (pH 2.1、 $\text{WO}_3$ として0.9重量%、 $\text{SnO}_2$ として0.9重量%、 $\text{SiO}_2$ として1.1重量%を含有し、 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 重量比1.0、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比1.33、粒子径2.5 nmであった。) 2640 g を得た。

#### 【0060】

##### (e) 工程

(d) 工程で調製した酸化タンゲステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾル 2640 g ( $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ として75 gを含有する。) に攪拌下に、室温で(c) 工程で調製した酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル 12200 g ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ として500 g含有する。) を20分で添加し、30分間攪拌を続行した。

得られた混合液は酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子 ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ ) と酸化タンゲステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子 ( $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ ) の比は ( $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ ) / ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ ) 重量比0.14、全金属酸化物3.9重量%であり、コロイド粒子のマイクロ凝集による白濁傾向を示した。

#### 【0061】

##### (f) 工程

(e) 工程で得た混合液 14840 g にジイソブチルアミンを11.0 g 添加し、水酸基型陰イオン交換樹脂(前出: アンバーライト IRA-410) を充填したカラムに室温で通液、次いで80~90℃で1hr加熱熟成することにより変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル(希薄液) 19360 g を得た。このゾルは全金属酸化物3.0重量%、pH 10.50で、コロイド色は呈するが透明性は良好であった。

#### 【0062】

(f) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル(希薄液) を、分画分子量10万の限外濾過膜の濾過装置により室温で濃縮し、高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 2352 g を得た。このゾルの全金属酸化物 ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ ) 濃度は22.0重量%で、安定であった。

上記高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 2272 g に攪拌下に、室温で酒石酸5.0 g、ジイソブチルアミン7.5 g、消泡剤(前出: SNデイフォーマー483) 1滴を加え、1時間攪拌した。このゾルを攪拌機付き反応フラスコで常圧下、メタノール22リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル 1190 g を得た。このゾルは比重1.232、pH 6.92(水との等重量混合物)、粘度1.3 mPa·s、全金属酸化物 ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ ) は40.3重量%、水分0.43重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は10~15 nmであった。

このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で3ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は1.85であった。

#### 【0063】

##### 製造例 4

##### (a) 工程

しゅう酸 ( $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 37.5 kg を純水 363 kg に溶解し、これを500 L の容器にとり、攪拌下70℃まで加温し、35%過酸化水素水 150 kg と金属スズ(前出: AT-SN、No 200N) 75 kg を添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は交代に行った。初めに35%過酸化水素水10kgを次いで金属スズ5kgを添加した。反応が終了するのを待って(5~10分)この操作を繰り返した。添加に要した時間は2.5時間で、添加終了後、35%過酸化水素水10kgを更に添加し、90℃で1時間加熱、反応を終了させた。過酸化水素水と金属スズのモル比は $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Sn}$  2.60であった。

得られた酸化スズゾルは非常に透明性が良好であった。この酸化スズゾルの収量は、622kgで比重1.156、pH1.56、 $\text{SnO}_2$ として15.0重量%であった。

得られたゾルを電子顕微鏡で観察したところ、10~15nmの球状の分散性の良い粒子であった。このゾルは放置によりやや増粘傾向を示したが、ゲル化は認められず安定であった。

得られたゾル622kgを純水にて $\text{SnO}_2$ として5重量%に希釈し、イソプロピルアミンを4.7kg添加し、陰イオン交換樹脂(前出:アンバーライトIRA-410)を充填したカラムに通液、ついで95℃で1hr加熱熟成、さらに陰イオン交換樹脂(前出:アンバーライトIRA-410)を充填したカラムに通液し、アルカリ性の酸化スズゾル2194kgを得た。ついで、得られたゾルを140℃で5hr加熱処理した。

#### 【0064】

##### (b) 工程

オキシ塩化ジルコニウム水溶液( $\text{ZrO}_2$ 濃度は17.68重量%)76.1kg( $\text{ZrO}_2$ として13.5kg含有する。)に純水330kgおよび35%塩酸3.2kgを添加し、ついで攪拌下に、室温で、(a)工程で得られたアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル2597kg( $\text{SnO}_2$ として89.7kg)を添加した。混合液は $\text{ZrO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比0.15でコロイド色を有する透明性の良好なゾルであった。

#### 【0065】

##### (c) 工程

(b)工程で調製した混合液を攪拌下に、95℃で5時間加熱処理を行い、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル2958kgを得た。このゾルは $\text{SnO}_2$ として3.03重量%、 $\text{ZrO}_2$ として0.46重量%、 $\text{SnO}_2+\text{ZrO}_2$ として3.49重量%でコロイド色を有するが、透明性は良好であった。

#### 【0066】

##### (d) 工程

3号珪そう( $\text{SiO}_2$ として29.3重量%含有する。)38.9kgを純水830kgに溶解し、ついでタングステン酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{WO}_3$ として69.8重量%含有する)12.2kgおよびスズ酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{SnO}_2$ として55.7重量%含有する)15.3kgを溶解した。次いでこれを水素型陽イオン交換樹脂(前出:IR-120B)のカラムに通すことにより酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾル(pH2.2、 $\text{WO}_3$ として0.7重量%、 $\text{SnO}_2$ として0.7重量%、 $\text{SiO}_2$ として0.9重量%を含有し、 $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$ 重量比1.0、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 重量比1.33であった。)1201kgを得た。

#### 【0067】

##### (e) 工程

(d)工程で調製した酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾル1179kg( $\text{WO}_3+\text{SnO}_2+\text{SiO}_2$ として28.4kgを含有する。)に攪拌下に、室温で(c)工程で調製した酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル2958kg( $\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$ として103.2kg含有する。)を60分で添加し、10分間攪拌を続行した。得られた混合液は酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子( $\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$ )と酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子( $\text{WO}_3+\text{SnO}_2+\text{SiO}_2$ )の比は( $\text{WO}_3+\text{SnO}_2+\text{SiO}_2$ )/( $\text{ZrO}_2+\text{SnO}_2$ )重量比0.25、全金属酸化物は3.46重量%であり、コロイド粒子のミクロ凝集による白濁傾向を示した。

#### 【0068】

## (f) 工程

(e) 工程で得た混合液 3798 kg にジイソブチルアミンを 2.3 kg 添加し、水酸基型陰イオン交換樹脂（前出：アンバーライト IRA-410）を充填したカラムに室温で通液、次いで 90℃ で 1 hr 加熱熟成することにより変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル（希薄液）を得た。このゾルは、pH 9.59 で、コロイド色は呈するが透明性は良好であった。

## 【0069】

(f) 工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル（希薄液）を、分画分子量 10 万の限外濾過膜の濾過装置により 40～50℃ で濃縮し、高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 365 kg を得た。このゾルの全金属酸化物 ( $ZrO_2 + SnO_2 + WO_3 + SiO_2$ ) 濃度は 33.5 重量% で、安定であった。

上記高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 350 kg に攪拌下に、室温で酒石酸 1.1 kg、ジイソブチルアミン 1.7 kg、消泡剤（前出：SN デイフォーマー 483）1 滴を加え、1 時間攪拌した。このゾルを攪拌機付き反応容器で常圧下、メタノール 4203 kg を添加しながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル 218 g を得た。このゾルは比重 1.285、pH 6.40（水との等重量混合物）、粘度 1.3 mPa·s、全金属酸化物 ( $ZrO_2 + SnO_2 + WO_3 + SiO_2$ ) は 42.8 重量%、水分 0.34 重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は 10～15 nm であった。

このメタノールゾルを全金属酸化物 ( $ZrO_2 + SnO_2 + WO_3 + SiO_2$ ) 濃度として、47.8 重量% まで濃縮したものを、100 cm<sup>3</sup> のメスシリンダーに入れ、B 型粘度計の No. 1 ローターを用い 60 rpm の回転数で測定した粘度は、5.5 mPa·s であった。

このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は 1.85 であった。

## 【0070】

## 製造例 5

## (a) 工程

しゅう酸 ( $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ ) 37.5 kg を純水 363 kg に溶解し、これを 500 L の容器にとり、攪拌下 70℃ まで加温し、35% 過酸化水素水 150 kg と金属スズ（前出：AT-SN、No 200N）75 kg を添加した。

過酸化水素水と金属スズの添加は交代に行った。初めに 35% 過酸化水素水 10 kg を次いで金属スズ 5 kg を添加した。反応が終了するのを待って（5～10 分）この操作を繰り返した。添加に要した時間は 2.5 時間で、添加終了後、35% 過酸化水素水 10 kg を更に添加し、90℃ で 1 時間加熱、反応を終了させた。過酸化水素水と金属スズのモル比  $H_2O_2/Sn$  は 2.60 であった。

得られた酸化スズゾルは非常に透明性が良好であった。この酸化スズゾルの収量は、626 kg で比重 1.154、pH 1.56、 $SnO_2$  濃度は 14.9% であった。

得られたゾルを電子顕微鏡で観察したところ、10～15 nm の球状の分散性の良い粒子であった。このゾルは放置によりやや増粘傾向を示したが、ゲル化は認められず安定であった。

得られたゾル 626 kg を純水にて  $SnO_2$  として 5 重量% に希釈し、イソプロピルアミンを 4.66 kg 添加し、陰イオン交換樹脂（前出：アンバーライト IRA-410）を充填したカラムに通液、ついで 95℃ で 1 hr 加熱熟成、さらに陰イオン交換樹脂（前出：アンバーライト IRA-410）を充填したカラムに通液し、アルカリ性の酸化スズゾル 2535 kg を得た。ついで、得られたゾルを 140℃ で 5 hr 加熱処理した。

## 【0071】

## (b) 工程



オキシ塩化ジルコニウム水溶液 ( $ZrO_2$ 濃度は17.68重量%) 78.2 kg ( $ZrO_2$ として13.8 kg含有する。)に純水300 kgおよび35%塩酸3.3 kgを添加し、ついで攪拌下に、室温で、(a)工程で得られたアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル2529 kg ( $SnO_2$ として91.0 kg)を添加した。混合液は $ZrO_2/SnO_2$ 重量比0.15でコロイド色を有する透明性の良好なゾルであった。

**【0072】**

## (c) 工程

(b)工程で調製した混合液を攪拌下に、95℃で5時間加熱処理を行い、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル3471 kgを得た。このゾルは $SnO_2$ として2.62重量%、 $ZrO_2$ として0.40重量%、 $SnO_2+ZrO_2$ として3.01重量%でコロイド色を有するが、透明性は良好であった。

**【0073】**

## (d) 工程

3号珪そう ( $SiO_2$ として29.3重量%含有する。)49.8 kgを純水898 kgに溶解し、ついでタングステン酸ナトリウム $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  ( $WO_3$ として69.8重量%含有する)10.5 kgおよびスズ酸ナトリウム $Na_2SnO_3 \cdot H_2O$  ( $SnO_2$ として55.7重量%含有する)13.1 kgを溶解した。次いでこれを水素型陽イオン交換樹脂(前出:IR-120B)のカラムに通すことにより酸性の酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾル(pH2.0、 $WO_3$ として0.6重量%、 $SnO_2$ として0.6重量%、 $SiO_2$ として1.2重量%を含有し、 $WO_3/SnO_2$ 重量比1.0、 $SiO_2/SnO_2$ 重量比2.0であった。)1179 kgを得た。

**【0074】**

## (e) 工程

(d)工程で調製した酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾル1179 kg ( $WO_3+SnO_2+SiO_2$ として29.2 kgを含有する。)に攪拌下に、室温で(c)工程で調製した酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル3471 kg ( $ZrO_2+SnO_2$ として104.8 kg含有する。)を60分で添加し、10分間攪拌を続行した。得られた混合液は酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子( $ZrO_2+SnO_2$ )と酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド粒子( $WO_3+SnO_2+SiO_2$ )の比は( $WO_3+SnO_2+SiO_2$ )/( $ZrO_2+SnO_2$ )重量比0.25、全金属酸化物は2.9重量%であり、コロイド粒子のマイクロ凝集による白濁傾向を示した。

**【0075】**

## (f) 工程

(e)工程で得た混合液4650 kgにジイソブチルアミンを2.3 kg添加し、水酸基型陰イオン交換樹脂(前出:アンバーライトIRA-410)を充填したカラムに室温で通液、次いで90℃で1hr加熱熟成することにより変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル(希薄液)を得た。このゾルは、pH9.10で、コロイド色は呈するが透明性は良好であった。

**【0076】**

(f)工程で得られた変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル(希薄液)を、分画分子量10万の限外濾過膜の濾過装置により40~50℃で濃縮し、高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル358 kgを得た。このゾルは全金属酸化物( $ZrO_2+SnO_2+WO_3+SiO_2$ )31.9重量%で、安定であった。

上記高濃度の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル358 kgに攪拌下に、室温で酒石酸1.1 kg、ジイソブチルアミン1.7 kg、消泡剤(前出:SNディフォーマー483)1滴を加え、1時間攪拌した。このゾルを攪拌機付き反応容器で常圧下、メタノール5010リットルを添加しながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノ

ールゾル 220 g を得た。このゾルは比重 1.280、pH 6.59 (水との等重量混合物)、粘度 2.1 mPa·s、全金属酸化物 ( $ZrO_2 + SnO_2 + WO_3 + SiO_2$ ) は 42.8 重量%、水分 0.43 重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は 10~15 nm であった。

このメタノールゾルを全金属酸化物 ( $ZrO_2 + SnO_2 + WO_3 + SiO_2$ ) 濃度として、46.8 重量%まで濃縮したものを、100 cm<sup>3</sup> のメスシリンダーに入れ、B 型粘度計の No. 1 ローターを用い 60 rpm の回転数で測定した粘度は、6.3 mPa·s であった。

このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は 1.85 であった。

【0077】

比較製造例 1

#### 変性酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体ゾルの製造

＜酸化第二スズゾルの調製＞金属スズ粉末と塩酸水溶液と過酸化水素水溶液との反応により得られた比重 1.420、pH 0.40、攪拌直後の粘度 32 mPa·s、 $SnO_2$  含量 33.0 重量%、HCl 含量 2.56 重量%、電子顕微鏡による紡錘状コロイド粒子径 10 nm 以下、BET 法による粒子の比表面積 120 m<sup>2</sup>/g、この比表面積からの換算粒子径 7.2 nm、米国コールター社製 N4 装置による動的光散乱法粒子径 107 nm、淡黄色透明の酸化第二スズ水性ゾル 1200 g を水 10800 g に分散させた後、これにイソプロピルアミン 4.8 g を加え、次いで、この液を水酸基型陰イオン交換樹脂充填のカラムに通すことにより、アルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル 13440 g を得た。このゾルは、安定であり、コロイド色を呈しているが、透明性が非常に高く、比重 1.029、pH 9.80、粘度 1.4 mPa·s、 $SnO_2$  含量 2.95 重量%、イソプロピルアミン含量 0.036 重量%であった。

【0078】

(a) 工程

試薬のオキシ塩化ジルコニウム ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) を水に溶解して調製したオキシ塩化ジルコニウム水溶液 ( $ZrO_2$  として 2.0 重量%) 3043 g ( $ZrO_2$  として 60.87 g 含有する。) に攪拌下に、室温で、上記調製したアルカリ性の酸化第二スズ水性ゾル 10791 g ( $SnO_2$  として 409.5 g) を添加し、二時間攪拌を続行した。混合液は  $ZrO_2/SnO_2$  重量比 0.15、pH 1.50 でコロイド色を有する透明性の良好なゾルであった。

【0079】

(b) 工程(酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体ゾルの作製)

(a) 工程で調製した混合液を攪拌下に、90℃で5時間加熱処理を行い、酸化第二スズー酸化ジルコニウム複合体ゾル 13834 g を得た。このゾルは  $SnO_2$  として 2.96 重量%、 $ZrO_2$  として 0.44 重量%、 $SnO_2 + ZrO_2$  として 3.40 重量%、pH 1.45 で、粒子径 9.0 nm、コロイド色を有するが、透明性は良好であった。

【0080】

(c) 工程(酸化タングステンー酸化第二スズー二酸化珪素複合体ゾルの作製)

3号珪そう ( $SiO_2$  として 29.0 重量%含有する。) 113 g を水 2353.7 g に溶解し、次いでタングステン酸ナトリウム  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  ( $WO_3$  として 71 重量%含有する。) 33.3 g およびスズ酸ナトリウム  $Na_2SnO_3 \cdot H_2O$  ( $SnO_2$  として 55 重量%含有する。) 42.45 g を溶解する。次いでこれを水素型陽イオン交換樹脂のカラムに通すことにより酸性の酸化タングステンー酸化第二スズー二酸化珪素複合体ゾル (pH 2.1、 $WO_3$  として 0.75 重量%、 $SnO_2$  として 0.75 重量%、 $SiO_2$  として 1.00 重量%を含有し、 $WO_3/SnO_2$  重量比 1.0、 $SiO_2/SnO_2$  重量比 1.33 であり、粒子径 2.5 nm であった。) 3150 g を得た。

【0081】

(d) 工程

(c) 工程で調製した酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体ゾル 3150 g ( $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$  として 78.83 g を含有する。) に攪拌下に、室温で (b) 工程で調製した酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル 11592.6 g ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$  として 394.1 g を含有する。) を 20 分で添加し、30 分間攪拌を続行した。得られた混合液は酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ ) と酸化タングステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体コロイド ( $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ ) の比は ( $\text{WO}_3 + \text{SnO}_2 + \text{SiO}_2$ ) / ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2$ ) 重量比 0.20、pH 2.26、全金属酸化物 3.2 重量% であり、コロイド粒子のマイクロ凝集による白濁傾向を示した。

#### 【0082】

(e) 工程(変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾルの作製)

(d) 工程で得た混合液 14742.6 g にジイソブチルアミンを 9.5 g 添加し、次いで水酸基型陰イオン交換樹脂(前出: アンバーライト IRA-410) を充填したカラムに室温で通液、次いで 80℃ で 1 時間加熱熟成することにより変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル(希薄液) 16288 g を得た。このゾルは全金属酸化物 2.90 重量%、pH 10.43 で、コロイド色は呈するが透明性は良好であった。

#### 【0083】

(e) 工程で得られた変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル(希薄液) を、分画分子量 5 万の限外濾過膜の濾過装置により室温で濃縮し、高濃度の変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 2182 g を得た。このゾルは pH 8.71、全金属酸化物 ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ ) 18.3 重量% で、安定であった。

上記高濃度の変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体水性ゾル 2182 g に攪拌下に、室温で酒石酸 4.0 g、ジイソブチルアミン 6.0 g、消泡剤(前出: SN デイフオーマー 483) 1 滴を加え、1 時間攪拌した。このゾルを攪拌機付き反応フラスコで常圧下、メタノール 20 リットルを少しずつ加えながら水を留去することにより、水性ゾルの水をメタノールで置換した変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル 1171 g を得た。このゾルは比重 1.124、pH 7.45 (水との等重量混合物)、粘度 2.3 mPa·s、全金属酸化物 ( $\text{ZrO}_2 + \text{SnO}_2 + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2$ ) 32.7 重量%、水分 0.47 重量%、電子顕微鏡観察による粒子径は 10~15 nm であった。このゾルはコロイド色を呈し、透明性が高く、室温で 3 ヶ月放置後も沈降物の生成、白濁、増粘などの異常は認められず安定であった。またこのゾルの乾燥物の屈折率は 1.76 であった。

#### 【0084】

##### 実施例 1

##### [コーティング組成物の製造]

5℃ 雰囲気下、製造例 5 で作製した (A) 成分である変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウム-酸化タングステン-酸化珪素複合体メタノールゾル 45 重量部と (B) 成分である γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 15 重量部及びテトラエトキシシラン 3 重量部とを混合し、1 時間攪拌した。その後、0.001 モル/L 濃度の塩酸 4.5 重量部を添加し、50 時間攪拌した。その後、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM) 25 重量部、ダイアセトンアルコール (DAA) 9 重量部及び (C) 成分であるアルミニウムトリスアセチルアセトネート (AL-AA) 1.8 重量部、過塩素酸アルミニウム 0.05 重量部を順次添加し、150 時間攪拌した。得られた溶液を 0.5 μm のフィルターでろ過したものをコーティング組成物とした。

#### 【0085】

##### [硬化膜の形成]

レンズ基材 [HOYA 株式会社製、商品名: アイアス (屈折率 1.60)] を 60℃、10 重量% 水酸化ナトリウム水溶液中に 300 秒間浸漬し、その後、超音波 28 kHz 印加の下イオン交換水を用いて 300 秒間洗浄した。最後に、70℃ 雰囲気下、乾燥させる一連の工程を基材前処理とした。

前処理を施したレンズ基材アイアスを、ディッピング法にてコーティング組成物に30秒間浸漬し、30cm/分にて引き上げた基材を、120℃、60分間の条件にて硬化膜を形成した。評価結果を表1に示す。

#### 【0086】

##### [反射防止膜の形成]

硬化膜を施したプラスチックレンズ基材を蒸着装置に入れ、排気しながら85℃に加熱し、2.7mPa ( $2 \times 10^{-5}$  torr) まで排気した後、電子ビーム加熱法にて蒸着原料を蒸着させて、SiO<sub>2</sub>からなる膜厚0.6λの下地層、この下地層の上にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる混合層 (nd=2.05、nλ=0.075λ) とSiO<sub>2</sub>層 (nd=1.46、nλ=0.056λ) からなる第一屈折層、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる混合層 (nd=2.05、nλ=0.075λ) とSiO<sub>2</sub>層からなる第2低屈折率層 (nd=1.46、nλ=0.25λ) を形成して反射防止膜を施した。評価結果を表1に示す。

#### 【0087】

##### 実施例2

実施例1において、製造例5で作製した(A)成分である変性酸化第二スズー酸化ジルコニウムー酸化タングステンー酸化珪素複合体メタノールゾルの代わりに製造例1で作製した(A)成分である変性酸化第二スズー酸化ジルコニウムー酸化タングステンー酸化珪素複合体メタノールゾルを用いた以外は、実施例1と同様にしてコーティング組成物を調製し、同様にしてレンズ基材アイアスに硬化膜及び反射防止膜を形成した。評価結果を表1に示す。

#### 【0088】

##### 実施例3

実施例1において、製造例5で作製した(A)成分である変性酸化第二スズー酸化ジルコニウムー酸化タングステンー酸化珪素複合体メタノールゾルの代わりに製造例2で作製した(A)成分である変性酸化第二スズー酸化ジルコニウムー酸化タングステンー酸化珪素複合体メタノールゾルを用いた以外は、実施例1と同様にしてコーティング組成物を調製し、同様にしてレンズ基材アイアスに硬化膜及び反射防止膜を形成した。評価結果を表1に示す。

#### 【0089】

##### 実施例4

実施例1において、製造例5で作製した(A)成分である変性酸化第二スズー酸化ジルコニウムー酸化タングステンー酸化珪素複合体メタノールゾルの代わりに製造例3で作製した(A)成分である変性酸化第二スズー酸化ジルコニウムー酸化タングステンー酸化珪素複合体メタノールゾルを用いた以外は、実施例1と同様にしてコーティング組成物を調製し、同様にしてレンズ基材アイアスに硬化膜及び反射防止膜を形成した。評価結果を表1に示す。

#### 【0090】

##### 実施例5

実施例1において、製造例5で作製した(A)成分である変性酸化第二スズー酸化ジルコニウムー酸化タングステンー酸化珪素複合体メタノールゾルの代わりに製造例4で作製した(A)成分である変性酸化第二スズー酸化ジルコニウムー酸化タングステンー酸化珪素複合体メタノールゾルを用いた以外は、実施例1と同様にしてコーティング組成物を調製し、同様にしてレンズ基材アイアスに硬化膜及び反射防止膜を形成した。評価結果を表1に示す。

#### 【0091】

##### 実施例6

実施例1においてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりにγ-グリシドキシプロピルトリエトキシシランを用いた以外は、実施例1と同様にしてコーティング組成物を調製し、同様にしてレンズ基材アイアスに硬化膜及び反射防止膜を形成した。評価結果を表1に示す。

## 【0092】

## 実施例 7

実施例 1 において  $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの代わりに  $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用い、実施例 1 と同様にしてコーティング組成物を調製し、同様にしてレンズ基材アイアスに硬化膜及び反射防止膜を形成した。評価結果を表 1 に示す。

## 【0093】

## 実施例 8

実施例 1 においてテトラエトキシシランの代わりにテトラメトキシシランを用い、実施例 1 と同様にしてコーティング組成物を調製し、同様にしてレンズ基材アイアスに硬化膜及び反射防止膜を形成した。評価結果を表 1 に示す。

## 【0094】

## 実施例 9

実施例 1 においてプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM) の代わりにイソプロパノール (IPA) を用い、実施例 1 と同様にしてコーティング組成物を調製し、同様にしてレンズ基材アイアスに硬化膜及び反射防止膜を形成した。評価結果を表 1 に示す。

## 【0095】

## 実施例 10

実施例 1 においてプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGM) の代わりに 1-ブタノールを用い、実施例 1 と同様にしてコーティング組成物を調製し、同様にしてレンズ基材アイアスに硬化膜及び反射防止膜を形成した。評価結果を表 1 に示す。

## 【0096】

## 比較例 1

コーティング剤の調製回転子を備えた反応器に、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 15 重量部と、比較製造例 1 で得られた変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体メタノールゾル 49 重量部を仕込み、4℃で3時間攪拌したのち、0.001規定の塩酸 3.5 重量部を徐々に反応器中に滴下し、4℃で48時間攪拌した。次に、これにプロピレングリコールモノメチルエーテル 30 重量部およびシリコン系界面活性剤 0.04 重量部を添加混合し、4℃で3時間攪拌したのちアルミニウムアセチルアセトネート 0.60 重量部および過塩素酸アルミニウム (アルドリッチ社製) 0.05 重量部を添加混合した。4℃で3日間攪拌したのち、4℃で2日間静置することにより、コーティング剤を調製した。該コーティング剤を用いて、実施例 1 と同様にしてレンズ基材アイアスに硬化膜を形成した。さらに、実施例 1 と同様の反射防止膜を形成し、評価を行った。評価結果を表 1 に示す。

## 【0097】

## 比較例 2

比較例 1 において、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 15 重量部の代わりに、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン 15 重量部を用いた以外は、比較例 1 と同様に実施した。評価結果を表 1 に示す。

## 【0098】

【表 1】

表1

	干渉縞		密着性		透明性		Bayer値	
	硬化膜	反射防止膜	硬化膜	反射防止膜	硬化膜	反射防止膜	硬化膜	反射防止膜
実施例1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3	5
実施例2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3	5
実施例3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3	5
実施例4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3	5
実施例5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3	5
実施例6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3	5
実施例7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3	5
実施例8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3	5
実施例9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3	5
実施例10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	3	5
比較例1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	1.7	3
比較例2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	1.7	3

## 【産業上の利用可能性】

## 【0099】

本発明の製造方法で得られたプラスチックレンズは、プラスチック基材上に、特定の性状を有する変性酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子と有機珪素化合物を含むコーティング組成物を用いて硬化膜を設けたものであって、審美性に優れるとともに、良好な耐水性、耐湿性、耐光性、帯電防止性、耐熱性、耐摩耗性などを有している。

## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】 紫外線照射による黄変の防止性や、密着性などの諸物性を損なわずに、耐擦傷性を高めた、高い屈折率を有する硬化膜を施してなるプラスチックレンズの製造方法を提供すること。

【解決手段】 プラスチック基板上に、(A) 金属スズと有機酸と過酸化水素との反応により得られた酸化第二スズのコロイド粒子と、酸化ジルコニウムのコロイド粒子とが、これらの酸化物の重量に基づいて  $ZrO_2/SnO_2$  として 0.02～1.0 の比率に結合した構造と 4～50 nm の粒子径を有する酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子を核として、その表面が 0.1～100 の  $WO_3/SnO_2$  重量比と、0.1～100 の  $SiO_2/SnO_2$  重量比と、2～7 nm の粒子径を有する酸化タンゲステン-酸化第二スズ-二酸化珪素複合体のコロイド粒子で被覆されることによって形成された粒子径 4.5～60 nm の変性された酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体コロイド粒子と、(B) 有機珪素化合物とを含むコーティング組成物を塗工して硬化膜を施すプラスチックレンズの製造方法である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 7 4 6 5 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 1 3 2 6 3 ]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 2 月 1 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号

氏 名

H O Y A 株式会社